

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

28.10.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

REC'D 16 DEC 2004

WIPO PCT

出願年月日
Date of Application: 2003年11月13日

出願番号
Application Number: 特願2003-384006
[ST. 10/C]: [JP 2003-384006]

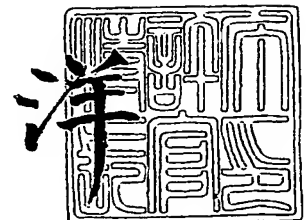
出願人
Applicant(s): 株式会社潤工社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年12月 3日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川



BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願
【整理番号】 P03-007
【提出日】 平成15年11月13日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C08L101/00
H01B 1/24

【発明者】
【住所又は居所】 茨城県笠間市福田 9 6 1 番地 2 0 株式会社潤工社内
【氏名】 五色 慶悟

【特許出願人】
【識別番号】 000145530
【氏名又は名称】 株式会社潤工社

【代理人】
【識別番号】 100091971
【弁理士】
【氏名又は名称】 米澤 明

【選任した代理人】
【識別番号】 100088041
【弁理士】
【氏名又は名称】 阿部 龍吉

【選任した代理人】
【識別番号】 100092495
【弁理士】
【氏名又は名称】 蛭川 昌信

【選任した代理人】
【識別番号】 100092509
【弁理士】
【氏名又は名称】 白井 博樹

【選任した代理人】
【識別番号】 100095120
【弁理士】
【氏名又は名称】 内田 亘彦

【選任した代理人】
【識別番号】 100095980
【弁理士】
【氏名又は名称】 菅井 英雄

【選任した代理人】
【識別番号】 100094787
【弁理士】
【氏名又は名称】 青木 健二

【選任した代理人】
【識別番号】 100097777
【弁理士】
【氏名又は名称】 葦澤 弘

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 014845
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 9504950

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

フッ素樹脂組成物において、フッ素樹脂とフッ素系界面活性剤によって表面処理したカーボンナノチューブとを配合したものであることを特徴とするフッ素樹脂組成物。

【請求項 2】

フッ素系界面活性剤が、フルオロアルキルスルホン酸、フルオロアルキルカルボン酸、およびそれらの塩からなる群から選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1 記載のフッ素樹脂組成物。

【請求項 3】

フッ素樹脂が末端基が安定化されたものであることを特徴とする請求項 1 または 2 のいずれかに記載のフッ素樹脂組成物。

【請求項 4】

末端基が安定化されたフッ素樹脂がパーフルオロアルコキシアルカンポリマー、またはパーフルオロエチレンプロピレンコポリマーから選ばれるものであることを特徴とする請求項 1 ないし 3 のいずれか 1 項に記載のフッ素樹脂組成物。

【書類名】明細書

【発明の名称】フッ素樹脂組成物

【技術分野】

【0001】

本発明は、フッ素樹脂組成物に関し、特に優れた表面抵抗を有する導電性材料等に使用可能なフッ素樹脂組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

合成樹脂材料に導電性フィラーを含有させた樹脂組成物は特性を有する導電性材料として電子材料をはじめとして各種の用途において使用されている。

従来の導電性のカーボンブラックからなる導電性フィラーとしてカーボンナノチューブをフィラーとして用いることが提案されている（例えば、特許文献1）。

【0003】

カーボンナノチューブを導電性フィラーとして合成樹脂に添加した場合には、PAN系の炭素繊維を添加した場合に比べて1/3～1/4の添加量で同程度の導電性を示すことが知られている。これは、カーボンナノチューブが従来の炭素系導電性フィラーに比べて導電性が高く、アスペクト比が高いために配合した合成樹脂中にネットワーク構造を形成しやすく、また、微細で嵩密度が小さく単位重量当たりの本数が多くなることによるものと言われている。

【0004】

また、カーボン系導電性フィラーを含有する導電性材料は、各種の電子材料、電子装置、電線のシールド体等として使用された場合には、摩擦などの理由で導電性フィラーが抜け落ちると電気回路の短絡等の重大な問題を引き起こす可能性があった。

ところが、カーボンナノチューブは従来の導電性炭素材料に比べて大きさが小さい物質であって、樹脂組成物からの「浮き」がほとんど起こらず、表面状態が優れ、また、強度が大きく弾性率を有する物質なので破損による抜け落ちも少ないという特徴を有していた。

【0005】

また、カーボンナノチューブは炭素原子のみから構成されたものであり、カーボンブラックなどと異なり不純物をほとんど含有せず、成形時あるいは使用時に高温下に曝されても変化せず、また配合する合成樹脂を分解させたり、成形品からガス発生の可能性がなく、電子部品用の材料として期待されている。

【0006】

また、カーボンナノチューブをフッ素樹脂中へフィラーとして配合することも提案されている（例えば、特許文献2）。

フッ素樹脂中へフィラーとしてカーボンナノチューブを配合した場合には、カーボンナノチューブの優れた性質とともに、フッ素樹脂の有する化学的安定性を併せ持ったフッ素樹脂組成物を提供可能である。

【特許文献1】特開2003-192914号公報

【特許文献2】特開2003-192914号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、フッ素樹脂組成物に関するものであり、フッ素樹脂に導電性フィラーとしてカーボンナノチューブを含有した組成物において、導電特性および静電気帯電特性が良好なフッ素樹脂組成物を提供することを課題とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明の課題は、フッ素樹脂組成物において、フッ素樹脂とフッ素系界面活性剤によって表面処理したカーボンナノチューブとを配合したものであるフッ素樹脂組成物によって

解決することができる。

また、フッ素系界面活性剤が、フルオロアルキルスルホン酸、フルオロアルキルカルボン酸、およびそれらの塩からなる群から選ばれる少なくとも1種である前記のフッ素樹脂組成物である。

フッ素樹脂が末端基が安定化されたものである前記のフッ素樹脂組成物である。

末端基が安定化されたフッ素樹脂がパーフルオロアルコキシアルカンポリマー、またはパーフルオロエチレンプロピレンポリマーから選ばれる前記のフッ素樹脂組成物である。

【0009】

このように、本発明のフッ素樹脂組成物においては、カーボンナノチューブをあらかじめフッ素系界面活性剤によって表面処理を行った後に、フッ素樹脂と混合したのでカーボンナノチューブとフッ素樹脂との親和性が高まり、フッ素樹脂からの抜け落ちが少なくなり、またフッ素樹脂相互の親和性の向上によって導電性も大きなフッ素樹脂組成物を得ることができる。

【発明の効果】

【0010】

本発明のフッ素樹脂組成物は、カーボンナノチューブとしてフッ素系界面活性剤によって処理を行った後に導電性フィラーとして配合した結果、より少量の配合量で大きな導電性を有し、低ノイズ電磁シールド材料等に有用である。更に、静電気帯電特性が良好であって、フィラーとして使用したカーボンナノチューブの抜け落ちがなく、また静電気の帯電が小さなものが得られるので高信頼性が要求される各種の電子部品材料等として極めて有用なものが得られる。

更に、必要とする導電特性が少量のカーボンナノチューブ配合で得られるため、フッ素樹脂が有する本来の表面特性や機械的特性を損なうことなく、フィラー配合による加工性の低下も最低限に抑えることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

本発明は、カーボンナノチューブを導電性フィラーとしたフッ素樹脂組成物において、カーボンナノチューブをあらかじめフッ素系界面活性剤によって処理したので、使用するフッ素樹脂との親和性が高まる結果、カーボンナノチューブのより少量の配合量で、大きな導電性を有するとともにフィラーの抜け落ちがなく良好な加工性と機械的特性を有するフッ素樹脂組成物を提供することを見出したものである。

また、使用するフッ素樹脂の末端基の化学構造によって得られるフッ素樹脂組成物の特性が大きく変わり、末端基の構造によって導電性および静電特性が変化することを見出し、特定の末端基を有するフッ素樹脂を用いることによって導電性等が優れたフッ素樹脂組成物が提供可能であることを見出したものである。

【0012】

フッ素樹脂は、耐薬品性等が他の合成樹脂に比べて優れた樹脂であり、耐薬品性が要求される分野、あるいはプラスチックからの溶出物による液体の汚染等がないことが要求される分野において広く利用されている。

特にフルオロモノマーの重合によって製造されるフルオロポリマーは各種の形状へ成形することができるので、導電性フィラーと混練したフッ素樹脂組成物の製造には好適なものである。

【0013】

フルオロモノマーの重合の際には、開始剤、連鎖移動剤等が配合されているので、これらの薬剤の作用、あるいは副反応によって、形成されるポリマーには、アミド基、カルビノール基、カルボキシル基等の化学的に不安定な末端基が形成されることが避けられなかった。

【0014】

こうした不安定な末端基は、反応する可能性があるためにフッ素樹脂の用途によっては

問題となる場合もあり、高度な安定性が要求される半導体製造工程等においては、これらの不安定な末端基をフッ素ガスなどのフッ素化剤によってフッ素化処理して、末端基が安定化されたフッ素樹脂が用いられている。

【0015】

本発明のフッ素樹脂組成物においては、フッ素系界面活性剤によって処理したカーボンナノチューブを使用し、末端基が安定化されたフッ素樹脂と混合した場合には、電気伝導度とりわけ静電気帯電特性の面で優れた特性を発揮する。

【0016】

本発明のフッ素樹脂組成物に使用するフッ素系界面活性剤としては、フルオロアルキルスルホン酸またはその塩、フルオロアルキルカルボン酸またはその塩を挙げることができ、具体的には、パーフルオロオクタンスルホン酸カリウム、パーフルオロオクタンスルホン酸リチウム、パーフルオロブタンスルホン酸カリウム等を挙げることができる。

【0017】

本発明のフッ素系界面活性剤による処理方法は、フッ素系界面活性剤とカーボンナノチューブとを接触させる方法によって行うことができ、例えば、フッ素系界面活性剤の有機溶媒溶液、あるいは水溶液中にカーボンナノチューブを浸漬した後に乾燥処理することによって行うことができる。

フッ素系界面活性剤の添加量は、組成物全体に対して、0.001質量%以上であることが好ましく、より好ましくは0.003質量%以上、5質量%以下であり、0.005質量%以上、2質量%以下とすることがより好ましい。なお、添加量は、溶剤を含まない量である。

添加量が0.001質量%よりも少ないと良好な導電性が得られず、また5質量%よりも多いと加工性が低下する。

【0018】

本発明のフッ素樹脂組成物の製造に使用することが可能なフッ素樹脂としては、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、テトラフルオロエチレン-フルオロアルキルビニルエーテル共重合体 (PFA)、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体 (FEP)、テトラフルオロエチレン-エチレン共重合体 (ETFE)、ポリフッ化ビニリデン (PVDF)、ポリクロロトリフルオロエチレン (PCTFE)、エチレンクロロトリフルオロエチレンコポリマー (ECTFE) 等を挙げることができる。

【0019】

末端基を安定化したフッ素樹脂としては、重合によって得られたフッ素樹脂をフッ素化剤によって末端基のフッ素化処理を行ったものであって、具体的には、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体 (FEP)、テトラフルオロエチレン-フルオロアルキルビニルエーテル共重合体 (PFA)、テトラフルオロエチレン-エチレン共重合体 (ETFE)、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン-ビニリデンフルオライド三元共重合体 (THV) から選ばれる少なくとも一種を挙げることができる。

これらのなかでも全フッ素化ポリマーが好ましく、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体 (FEP)、テトラフルオロエチレン-フルオロアルキルビニルエーテル共重合体 (PFA) がより好ましい。

【0020】

また、本発明においては、末端基が安定化されたフッ素樹脂とともに、末端基が安定化されていないフッ素樹脂を配合したものであっても良い。末端基が安定化されたフッ素樹脂による特性を十分なものとするためには使用するフッ素樹脂の全質量の1/3以上が末端基が安定化されたフッ素樹脂であることが好ましく、より好ましくは全質量の1/2以上が末端基が安定化されたフッ素樹脂であることが好ましい。

【0021】

本発明のフッ素樹脂組成物に使用することが可能なカーボンナノチューブは、単層カーボンナノチューブ (SWCNT)、多層カーボンナノチューブ (MWCNT)、気相成長

炭素繊維（V G C F）、カーボンナノホーン等の導電性を有するカーボンナノ多孔体を挙げることができる。

また、カーボンナノチューブは、直径が1 nm～から300 nmであることが好ましく、アスペクト比は5以上のものが好ましい。

【0022】

本発明においては、カーボンナノチューブは、組成物全体の質量を基準として、0.1質量%以上とすることが好ましく、1質量%以上とすることがより好ましいが、配合比は目的とするフッ素樹脂組成物の導電特性に応じて配合量を調整することができる。

【0023】

また、カーボンナノチューブは、フッ素樹脂に対する分散性を向上させる点から、予め樹脂混合して混練したマスターバッチとして使用しても良い。マスターバッチの形成に利用する樹脂は、最終的に製造するフッ素樹脂組成物と同一のフッ素樹脂を使用することが好ましい。

【0024】

本発明のフッ素樹脂組成物は、フッ素樹脂とカーボンナノチューブとを所定の割合で混合した後に、押出成形法、ロール成形法、射出成形法等の方法によって所望の形状に成形することができる。

以下に実施例、比較例を示し本発明を説明する。

【実施例】

【0025】

表1に記載のフッ素系界面活性剤にカーボンナノチューブを表1記載の固定分の配合比率になる量を入れ、良く攪拌した後110℃で乾燥させた。

2軸押出機（テクノベル社製KZW20-25G）のホッパーに、2台のフィーダーから各々フッ素樹脂ペレットとカーボンナノチューブを表1の重量比率になるよう供給した。2軸押出機はシリンダー温度を330℃、ダイ温度を340℃に設定し、スクリー回転数30rpmでフッ素樹脂とカーボンナノチューブをストランド状に熔融混練押出した後に水槽で冷却した後、ペレタイザーで直径1.5mm、長さ3mmのペレットを作製した。

また比較4はディスパージョンであるFEP120Jを乾燥後、メタノールで界面活性剤を洗い落とした後、単軸押出機でストランドに押出し、ペレタイザーで直径1.5mm、長さ3mmのペレット化して用いた。

なお、表において比較は比較例であることを示す。

【0026】

（導電率の測定）

導電率は2軸押出機で混練し、得られたペレット10gを350℃の熱プレスで、厚さ0.2mmのシート状に成形し、高抵抗率計（三菱化学製 HIRESTA-IP）、低抵抗率計（三菱化学製 LORESTA-AP）を用いて、表面抵抗を測定し、その評価結果を、 Ω/\square を単位に表1に示す。

【0027】

（静電気帯電性の測定）

試料ペレット100gを静電気除去機（アズワン製 SF-1000）用いて除電した後、ポリエチレンの袋に入れ、中を膨らませたま口を閉じ、激しく10回上下させ、袋の中のペレットが静電気で袋壁に付着するかどうかで判定した。付着しないものを良、付着したものを不良とした。

【0028】

表1において、

PFA350J, PFA450J, PFA340J, PFA420Jは、それぞれ三井・デュポンフロロケミカル社製テトラフルオロエチレン-フルオロアルキルビニルエーテル共重合体（PFA）を示す。また、PFA450J, PFA420Jは末端基が安定化されたものである。

FEP100J, FEP120Jは、それぞれ三井・デュポンフロロケミカル社製テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体(FEP)を示す。また、FEP100Jは末端基が安定化されたものである。

また、ETFE C88AXは、旭硝子社製テトラフルオロエチレン-エチレン共重合体(ETFE)を示す。

また、数値は固形分の配合重量比を示す。

界面活性剤は、

SA1: パーフルオロオクタンスルホン酸カリウムを表し、4質量%メタノール溶液中でカーボンナノチューブを処理したものである。

SA2: パーフルオロオクタンスルホン酸リチウムを表し、4質量%メタノール溶液中でカーボンナノチューブを処理したものである。

SA3: パーフルオロブタンスルホン酸リチウムを表し、4質量%水溶液中でカーボンナノチューブを処理したものである。

また、数値は界面活性剤の固形分の配合重量比を示す。

CNTは、カーボンナノチューブを表し、

VGCFは昭和電工製の径が150nmの気相法炭素繊維

CNT20は、カーボン・ナノテク・リサーチ・インスティテュート製の径が20nmのカーボンナノチューブである。

また、数値は固形分の配合重量比を示す。

【0029】

表1

フッ素樹脂

	PFA 350J	PFA 450J	PFA 340J	PFA 420J	FEP 100J	FEP 120J	ETFE C88AX	界面活性剤			CNT		導電率 (Ω/\square)	静電 特性
								SA1	SA2	SA3	VGCF	CNT20		
試料1		94.0						0.005			6		$>10^{13}$	良
試料2		94.0						0.05			6		$>10^{13}$	良
試料3		93.5						0.5			6		10^{10}	良
試料4		93.5						0.5			6		10^4	良
試料5		92.8						1.2			6		10^7	良
試料6		92.8						1.2			6		10^3	良
試料7			97.8					0.2				2	$>10^{13}$	良
試料8				97.8				0.2				2	10^{10}	良
試料9				95.8				0.2				4	10^4	良
試料10			95.8						0.2			4	10^{10}	良
試料11				95.8					0.2			4	10^4	良
試料12				91.8					0.2			6	10^0	良
試料13				95.8						0.2		4	10^4	良
試料14					93.8			0.2			6		10^4	良
試料15					95.8					0.2		4	10^4	良
試料16						95.8				0.2		4	10^8	良
試料17							93.7			0.3	6		10^5	良
比較1	94										6		$>10^{13}$	不
比較2			96									4	$>10^{13}$	不
比較3					94						6		$>10^{13}$	不
比較4					96							4	$>10^{13}$	不
比較5						94					6		$>10^{13}$	不

【産業上の利用可能性】

【0030】

本発明のフッ素樹脂組成物は、導電性フィラーとして、フッ素系界面活性剤によって処

理を行ったカーボンナノチューブを用いたので、導電特性とくに静電気帯電特性が優れたフッ素樹脂組成物を提供することができ、導電性および静電気特性等の電気的特性が優れた電気材料、電子材料の製造に利用することができる。

【書類名】 要約書

【課題】 導電性、静電気帯電特性等の電氣的な特性が優れたフッ素樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 フッ素樹脂組成物において、フッ素樹脂とフッ素系界面活性剤によって表面処理したカーボンナノチューブとを配合したものであるフッ素樹脂組成物。

【選択図】 なし

特願 2003-384006

出願人履歴情報

識別番号

[000145530]

1. 変更年月日

2000年 4月 7日

[変更理由]

住所変更

住 所

茨城県笠間市福田961番地20

氏 名

株式会社潤工社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☒ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☒ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.